

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-288994

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月25日

C 30 B 29/04

8518-4G

C 23 C 16/26

6926-4K

16/50

6926-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 耐摩耗素子の製造方法

⑮ 特 願 昭62-124512

⑯ 出 願 昭62(1987)5月20日

⑰ 発 明 者	廣 地	久 美 子	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	福 田	富 代	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	北 畠	真	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	山 崎	攻	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 出 願 人	松下電器産業株式会社			大阪府門真市大字門真1006番地
⑰ 代 理 人	弁理士 森本 義弘			

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

耐摩耗素子の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 真空槽内に少なくとも一種類の反応ガスを導入し、マイクロ波と磁界を印加してマイクロ波プラズマを発生させ、炭素を含む原料ガスと反応させ、基体に直接あるいはバッファ層を介して、ダイヤモンド薄膜またはダイヤモンド状薄膜からなる第1の薄膜を析出させ、前記第1の薄膜上に前記反応ガスに対する原料ガスの比を第1の薄膜の析出時よりも増加させて潤滑膜を析出させる耐摩耗素子の製造方法。

2. バッファ層を、真空槽内に少なくとも一種類の反応ガスを導入し、マイクロ波と磁界を印加してマイクロ波プラズマを発生させ、反応ガスに対する原料ガスの比を第1の薄膜析出時の反応ガスに対する原料ガスの比よりも増加させて析出する特許請求の範囲第1項記

載の耐摩耗素子の製造方法。

3. 反応ガスを炭素を含む原料ガスと反応して固体物を生成しないものとした特許請求の範囲第1項記載の耐摩耗素子の製造方法。

4. 反応ガスの不活性ガスを含むこととした特許請求の範囲第1項記載の耐摩耗素子の製造方法。

5. 炭素を含む原料ガスと反応して固体物を生成しない反応ガスを水素、酸素、窒素、炭化水素、ハロゲン、ハロゲン化水素のうち少なくとも1つとした特許請求の範囲第3項記載の耐摩耗素子の製造方法。

6. 炭素を含む原料ガスを飽和系または不飽和系炭化水素、芳香族炭化水素、脂環式炭化水素、多環炭化水素のうち少なくとも1つとした特許請求の範囲第1項記載の耐摩耗素子の製造方法。

7. 炭素を含む原料ガスをアルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、アミド、アミンなどの少なくとも炭素あるいは水

ッ素を含むものとした特許請求の範囲第1項記載の耐摩耗素子の製造方法。

8. 磁界の強度を電子サイクロトロン共鳴条件を満たす強度以上とした特許請求の範囲第1項記載の耐摩耗素子の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は長寿命化を薄膜で実現された耐摩耗性を有する摩擦の非常に小さい耐摩耗素子の製造方法に関するものである。

#### 従来の技術

従来の耐摩耗膜として硬質被膜または固体潤滑膜が使用されており、硬質被膜としては炭化シリコン(SiC)などの炭化物、窒化チタン(TiN)などの窒化物、酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>など</sup>の酸化物などが用いられ、固体潤滑膜としては高分子系のフッ素樹脂や、硫化合物、ハロゲン化合物などが用いられていた。また、このような耐摩耗膜の形成には焼結などとともに関相成長法などが用いられていた。長寿命でかつ潤滑性のある耐摩耗膜を実現するた

安定したすべりを実現する上で望ましいが2つの膜形成の処理を別別に行う必要があり、製造が複雑化し、製膜速度が遅くコストが高くなるという問題点があり、また密着性に問題が多く実現が難しかった。

本発明は上記問題点を解決するものであり、基体の上層に、耐摩耗性が大きく、低コストで製造が容易な薄膜を作製できる耐摩耗素子の製造方法を提供することを目的とするものである。

#### 問題点を解決するための手段

上記問題点を解決するため、本発明は真空槽内に少なくとも一種類の反応ガスを導入し、マイクロ波と磁界を印加してマイクロ波プラズマを発生させ、炭素を含む原料ガスと反応させ、基体に直接あるいはバッファ層を介して、ダイヤモンド薄膜またはダイヤモンド状薄膜からなる第1の薄膜を析出させ、前記第1の薄膜上に前記反応ガスに対する原料ガスの比を第1の薄膜の析出時よりも増加させて潤滑膜を析出させ、耐摩耗素子を作製するものである。

めには、下地材の硬度を大きくしすなわち硬質被膜を形成し、さらにその上に硫化モリブデン(MoS<sub>2</sub>)、硫化タングステン(WS<sub>2</sub>)などの潤滑膜を形成することが望ましいが、2つの膜形成の処理を別に行う必要があり、2行程を要していた。

#### 発明が解決しようとする問題点

しかし、従来硬質被膜は十分な硬度を有しているとはいえず、ダイヤモンドにより近い耐摩耗性を有する安価で成形の容易な薄膜が望まれ、ダイヤモンドを焼結体として用い保護の硬質被膜を形成する方法が実現されている。しかしこの方法においても高温を必要とするほか、厚膜となる、コストが高いなどの問題があり、用途が非常に限定されていた。また、硬質被膜には潤滑性がなく、摩擦のさいに摩擦が生じ、基体との付着力が弱い<sup>ため</sup>剥離がおこりやすいなどの問題があった。また、固体潤滑膜は、薄くすると寿命が短くなり、また厚くすると摩擦がおこりやすいなどの問題があった。したがって、下地の硬度を大きくし、潤滑性のある膜をその上に形成することが、長寿命、

#### 作 用

上記方法により、基体上層に硬度の非常に大きいダイヤモンド薄膜あるいはダイヤモンド状薄膜からなる第1の薄膜が形成され、さらにその上層に反応ガスと原料ガスの比を変化させるという容易な方法で潤滑膜が形成される。また、マイクロ波と磁界を印加したことによりプラズマがより活性化され基体と形成される薄膜の密着性が増し、また反応性が高く低ガス圧でも膜成長速度が大きく、薄膜が高速で形成される。

#### 実施例

以下、本発明の製造方法を図面に基づいて説明する。

第1図は本発明の耐摩耗素子の製造方法に用いた装置の概略構成図である。第1図において、1は真空ポンプ(図示せず)に接続された真空槽であり、真空槽1の一側面には反応ガス導入口2、原料ガス導入口3が設けられ、さらにマイクロ波発振器(図示せず)に接続されマイクロ波2.45GHzを導入する導波管4が接続されている。5は基体

で、ここではステンレス製の工具を使用した。この基体5は真空槽1の内部において基体5の温度を調節可能な基体ホルダー6の表面に導波管4と対面して取付けられている。さらに前記真空槽1の外部には電磁石からなる磁界発生器7が設けられており、導波管4より真空槽1に導入されたマイクロ波により発生したマイクロ波プラズマに磁場を印加している。

次に本発明の製造方法について説明する。先ず、真空槽1を $10^{-4}$  Torr以下に排気し、基体ホルダー6にて基体5の温度を700℃に設定したのち、反応ガス導入口2より反応ガス $g_1$ としてアルゴンと水素を(1:10)の割合で混合し導入する。また、原料ガス $g_2$ としてメタンを用い、水素との比が( $CH_4$ : $H_2=0.5:10$ )の割合となるように原料ガス導入口3より導入する。そしてガス $g_1, g_2$ を導入し、排気を行うことで真空槽1の内部の圧力を常時 $10^{-4}$  Torr程度を維持して、この真空槽1に、磁界発生器7より800 Gaussの磁場をかけ導波管4からマイクロ波2.45GHzを導入し、電子サイクロトロン共

鳴プラズマを発生させる。すると、電子サイクロトロン共鳴によって生じた高エネルギーなラジカルなどが基体5の上で第2図(a)に示すように、ダイヤモンド薄膜11を高速に形成する。このダイヤモンド薄膜11はX線回折およびラマン分析により、ダイヤモンドと同定されるピークが確認され、ビッカース硬度も10000Kg/mm<sup>2</sup>以上であった。また成長速度は5μm/hrであった。次に、( $CH_4$ : $H_2=3:10$ )の割合でガスを導入し、上記と同条件にて電子サイクロトロン共鳴プラズマを発生させると、水素 $H_2$ の作用が弱くグラファイト的構造が多く残り第2図(b)に示すように、潤滑性を有する潤滑膜12がダイヤモンド薄膜11の上に形成された。潤滑膜12の摩擦係数は0.3以下であった。

このように容易な反応ガスと原料ガスの比を変化させるといふ操作で摩擦係数0.3以下の潤滑膜が形成でき、この2層構造が寿命、安定性ともに向上させる結果となった。また、成長速度もはやく、大面積に形成可能で工業的に有効である。

第3図は他の実施例を示す。この場合には、基

体5'として磁気ディスクを用いた。先ず、室温で( $CH_4$ : $H_2=3:10$ )の割合でガスを導入し前記実施例と同条件にて電子サイクロトロン共鳴プラズマを発生させて、基体5'の上にバッファ層13を形成し、その後、( $CH_4$ : $H_2=0.5:10$ )の割合でガスを導入してダイヤモンド状薄膜14をバッファ層13の上に形成し、その上層に再び( $CH_4$ : $H_2=3:10$ )の割合でガスを導入して潤滑膜12'を50Å程度形成した。この潤滑膜12'の摩擦係数は0.2程度であった。また、ダイヤモンド状薄膜14は硬度4000Kg/mm<sup>2</sup>で明確な結晶形は示さないが、数百Å~数十Åの膜厚で十分安定に保護膜として作用した。なお、バッファ層13は形成しなくとも $10^3$ 回程度の寿命は確認されているが、第3図に示すようにバッファ層13を形成した場合はより寿命が長くなった。さらに、基体5'である磁気ディスクなどの磁気特性に悪影響を与えない耐摩耗素子が実現され、フレキシブルな基体5'にも十分に対応でき、利用分野に非常に広いことが確認された。

なお、第2図、第3図に示した実施例において、

磁場は800 Gaussとしたがこれはこれほど強くなくとも薄膜の析出に効果を有し、高速化に非常に寄与し、低ガス圧化を可能とし、生産性を高く、コストを低くすることが可能となる。また、磁場の強度を電子サイクロトロン共鳴条件以上で行うことにより高速化、付着力の向上、高硬度化はかられる。さらに反応ガスとしてはアルゴンの代わりにクリプトンなどの不活性ガスを用いてもよく、また、水素のかわりに酸素、窒素、炭化水素<sup>ハロゲン</sup>( $CH_2$ など)、ハロゲン化水素(HCl)など水素と同様に炭素を含む原料ガスと反応して固体物を生成しないガスを用いてもよい。また、反応ガスは前記ガス一種類の単独で用いてもよく、また混合して用いてもよい。不活性ガスを混合するとプラズマを容易に形成し活性化をうながし低エネルギーで薄膜の形成が可能となり、より高速化が図られる。水素などの固体物を生成しないガスは基体上のグラファイト状態などのダイヤモンド構造に近くない部分と反応し、ダイヤモンドに近い硬度を有する膜の形成が可能となり、膜形成速度を保つ

ことが可能となる。原料ガスとして飽和系または不飽和系炭化水素、芳香族炭化水素、脂環式炭化水素、多環炭化水素を用いると、よりダイヤモンドに近い硬度の膜が得られ、原料ガスとして酸素あるいはチッ素を含む炭化物、たとえばアルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、アミド、アミンなどを用いた場合には、酸素、チッ素が触媒的な役割を果たすと考えられ、高速化が図られ、付着力も増す。

#### 発明の効果

以上本発明によれば、マイクロ波により発生したプラズマに磁場をかけるという方法により、高速で大面積でかつ硬度の非常に大きなダイヤモンド薄膜またはダイヤモンド状薄膜の第1の薄膜を基体上に形成でき、反応ガスと原料ガスのガス比を変化させるという容易な方法により第1の薄膜の上に潤滑膜を形成することができ、安定性に優れ、寿命の長い耐摩耗素子を高速で大面積に製造することができるため、安価な製品の量産に相応し、この産業的価値は非常に大きいものがある。

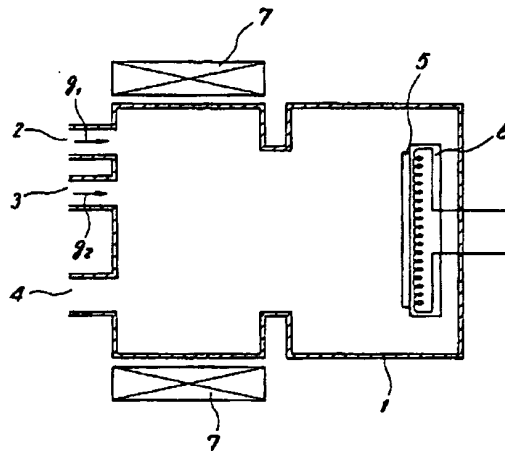
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の耐摩耗素子の製造方法の実施に使用する装置の概略構成図、第2図は製造行程を示す基体の断面の模式図、第3図は基体上にバッファ層を設けた他の実施例の耐摩耗素子の断面の模式図である。

1…真空槽、2…反応ガス導入口、3…原料ガス導入口、4…導波管、5,5'…基体、7…磁界発生器、11…ダイヤモンド薄膜、12,12'…潤滑膜、13…バッファ層、14…ダイヤモンド状薄膜。

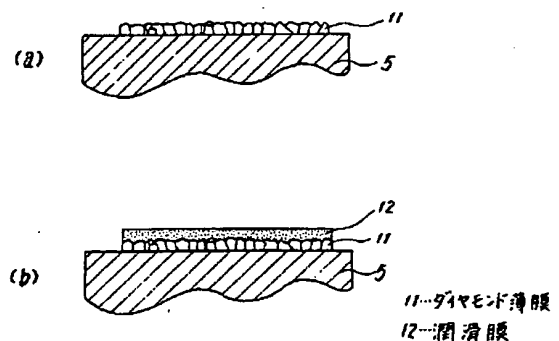
代理人 森 本 義 弘

第1図

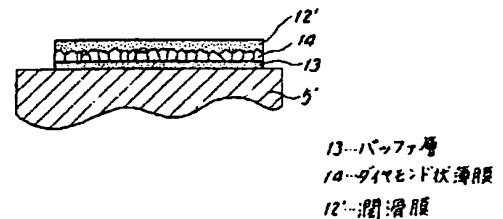


- 1…真空槽
- 2…反応ガス導入口
- 3…原料ガス導入口
- 4…導波管
- 5…基体
- 7…磁界発生器

第2図



第3図



- 13…バッファ層
- 14…ダイヤモンド状薄膜
- 12'…潤滑膜